

文章编号: 1000-5862(2021)05-0473-07

团簇 Fe_3Ni_3 的极化率与催化性质

郑新喜, 方志刚*, 侯欠欠, 吕孟娜, 井润田

(辽宁科技大学化学工程学院 辽宁 鞍山 114051)

摘要: 为探究团簇 Fe_3Ni_3 优化构型的稳定性及其受外场影响的形变情况, 并研究其催化性质, 使用密度泛函理论中的 B3LYP/Lan12dz(Level) 对设计出的初始构型进行全参数优化计算, 将含虚频和能量较高的相同构型排除后, 最终得到 9 种稳定的优化构型. 从各优化构型的极化率、前线轨道及福井函数分析发现: 构型 4⁽³⁾ 的极化率最大, 原子间的相互作用力最小, 构型易发生形变, 且构型 4⁽³⁾ 的能隙差最小, 电子从 HOMO 轨道向 LUMO 轨道转移的难度最小, 在催化反应过程中反应活性最好; 单重态构型比三重态构型原子间相互作用力更强, 结构更致密, 不易发生形变; 在三重态构型中 Fe 原子是前线轨道的主要贡献者, 是催化反应过程中的潜在活性位点, 具有较强的得电子能力. 而单重态构型与之相反, Ni 原子是前线轨道的主要贡献者, 在催化过程中提供电子的能力较强.

关键词: 密度泛函理论; 极化率; 前线轨道理论; 催化性质; 费米能级

中图分类号: O 641.12 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2021.05.05

0 引言

在化石能源日益短缺的今天, 发展新能源成为迫在眉睫的需求, 其中氢能是目前最为清洁的一种能源. 在工业上制备氢气的主要方法为电解水, 传统铂碳催化剂在电解水过程中虽然具有良好的催化性能, 但是由于其价格昂贵, 在很大程度上不利于其规模化应用, 因此, 急需寻找一种新型催化材料.

与传统的晶态合金相比, 非晶态合金这种新型材料在催化性能^[1-2]、储氢性能^[3-4]、磁性^[5-6]等方面展现出优异性质, 自发现以来, 便受到众多学者深入广泛地研究并应用于众多领域中. 其中 Fe 基^[7]、Ni 基^[8-10] 由于成本低廉、环保无毒、物理化学性能优越等因素, 所以, 已成为非晶态合金研究的热点, 如 Fe-Cr^[11-12]、Fe-Co^[13-14]、Fe-Cr-Ni^[15-16] 等体系已取得众多显著的研究成果. 其中, 二元体系非晶态 Fe-Ni 合金在纳米 C 纤维结构中的电解水催化析氧性能^[17-18] 表现突出, 成为电解水催化方面的新型材料, 其优异的催化性能为能源短缺问题提供了一种

新的解决思路.

尽管众多实验已经表明非晶态 Fe-Ni 合金在其催化过程中具有优异的性能, 但其微观理论研究目前鲜有报道, 缺少对其宏观实验起支撑的理论研究. Liu Yang 等^[19] 研究表明, 团簇 Fe-Ni 在原子比例为 1:1 时表现出最佳的催化性能. 因此, 本文设计了团簇 Fe_3Ni_3 结构模型, 并从极化率与催化性质 2 个方面对团簇 Fe_3Ni_3 展开理论研究.

1 优化构型及稳定性

1.1 团簇 Fe_3Ni_3 的优化构型

依据拓扑学原理^[20], 设计了 19 种团簇 Fe_3Ni_3 可能存在的经典空间构型, 利用密度泛函理论^[21-22] 中的 B3LYP/Lan12dz(Level) 在 Gaussian09 软件^[23] 中将各初始构型分别在单、三重态下进行全参数优化及频率计算, 其中针对 W. R. Wadt 等^[24] 的含相对论校正的有效核电势价电子对 Fe、Ni 原子从头计算基组(即 18-eECP 的双 ξ 基组(3s、3p、3d/2s、2p、2d)) 进行研究.

收稿日期: 2021-05-14

基金项目: 国家自然科学基金(51634004), 国家级大学生创新创业训练计划(202010146009, 202010146016) 和辽宁省大学生创新创业训练计划(202110146056, 202110146049, 202110146040) 资助项目.

通信作者: 方志刚(1964—), 男, 辽宁鞍山人, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事量子化学、物理化学及表面催化研究.

E-mail: lnfzg@163.com

针对各初始构型优化运行结果,首先排除含有虚频的优化构型,接着将同重态下相同构型中能量较高的不稳定构型排除,最终得到 9 种优化构型(三重态构型 5 种、单重态构型 4 种).将具有最低校正能的构型 $1^{(3)}$ 作为基准($0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),计算出其他 8 种构型的相对能量,按照热力学稳定性(即相对能量大小)由高到低进行排序结果为 $1^{(3)} > 2^{(3)} > 3^{(3)} > 4^{(3)} > 5^{(3)} > 1^{(1)} > 2^{(1)} > 3^{(1)} > 4^{(1)}$,具体构型如图 1 所示(9 种优化构型的相对能量标注于

构型下方,且序号上标括号内的数字为构型的自旋重态).通过观察团簇 Fe_3Ni_3 优化构型的空间立体图可以看出:三重态优化构型均为四角双锥型,而单重态构型存在四角双锥型($1^{(1)}$ 和 $3^{(1)}$)、单帽四棱锥型($2^{(1)}$)和五棱锥型($4^{(1)}$),这说明四角双锥空间结构较为稳定.由图 1 中各构型下方的能量可知,三重态优化构型的能量均小于单重态,这说明三重态各优化构型的稳定性比单重态更高,其中构型 $1^{(3)}$ 的稳定性最好,构型 $4^{(1)}$ 的稳定性最差.

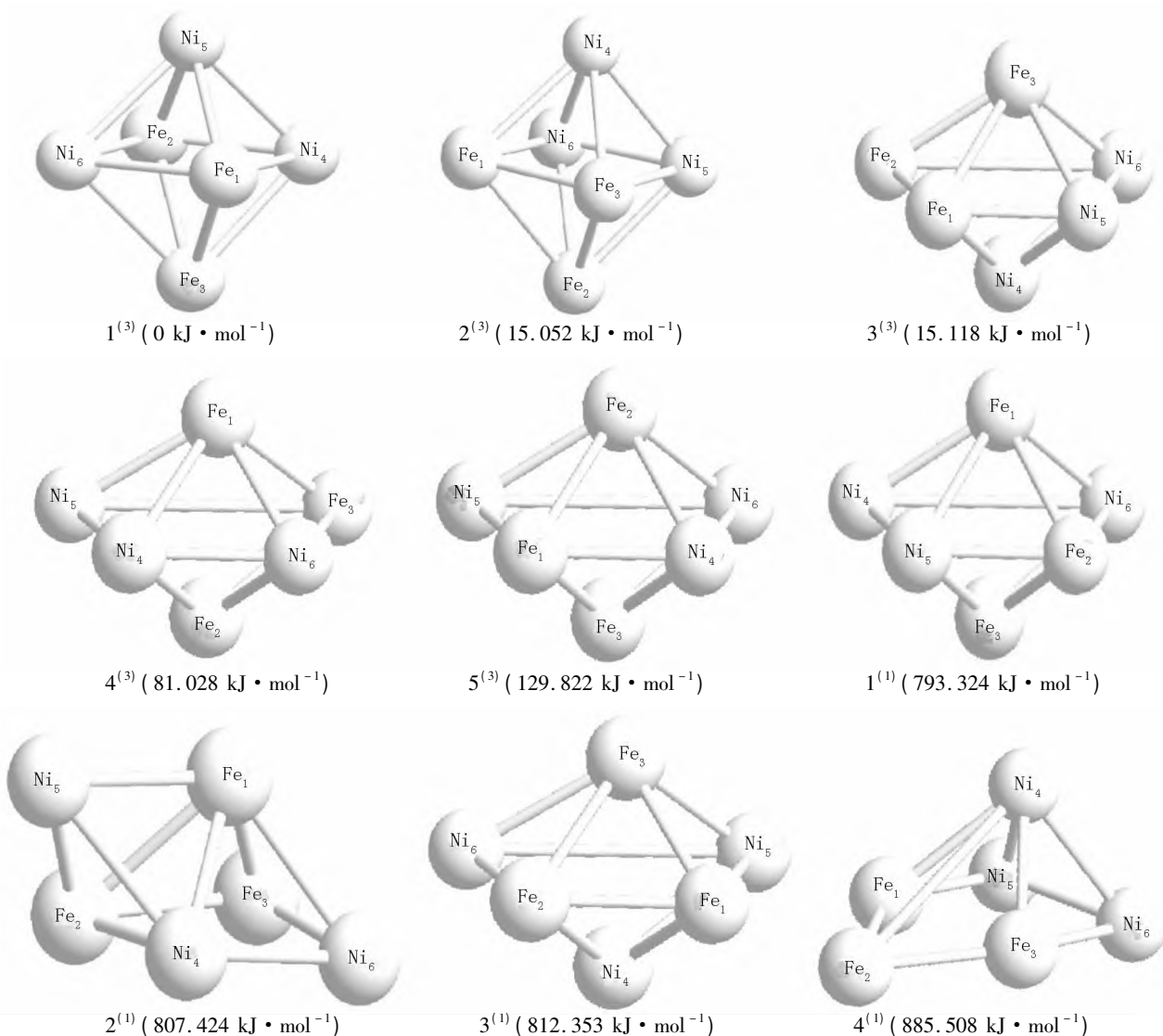


图 1 团簇 Fe_3Ni_3 的 9 种优化构型

1.2 团簇 Fe_3Ni_3 的极化率

在外电场或磁场的作用下,团簇会产生感应偶极矩,其自身电子云的形状会发生改变(称为极化现象),进而影响分子的物理与化学性质.其电子云形状改变的程度被称为极化率,其数值大小可反映物质发生极化现象的难易程度.同时,由于极化率对

团簇的结构具有很强的依赖性,所以它可以用作分析团簇在变形过程中的一种重要参数.极化率越小说明团簇内原子间的成键作用越强,在外场的作用下团簇的电子云发生改变的难度越大,即团簇的稳定性越高;反之,极化率越大,该团簇的电子云越容易在外场的作用下发生变形,即团簇的稳定性越差.极化率各向异性不变量($\Delta\alpha$)是表征团簇在受到外

场作用下极化率各向异性的物理量, $\Delta\alpha$ 越大, 极化率的各向异性越大, 这说明团簇在外场作用中越容易受到影响. 因此, 可以从极化率和极化率的各向异性不变量 2 个角度来分析这 9 种优化构型在外场的作用下发生变形的难易程度, 以探究团簇 Fe₃Ni₃ 的稳定性.

团簇 Fe₃Ni₃ 的这 9 种优化构型的极化率 $\langle\alpha\rangle$ 及极化率的各向异性不变量 $\Delta\alpha$ 根据下面的公式计算得出, 计算结果如表 1 所示.

$$\langle\alpha\rangle = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) / 3,$$
$$\Delta\alpha = ((\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2)) / 2)^{1/2}.$$

表 1 团簇 Fe₃Ni₃ 的极化率

构型	极化率/a. u.							$\Delta\alpha$
	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	α_{xy}	α_{xz}	α_{yz}	$\langle\alpha\rangle$	
1 ⁽³⁾	241.814	234.554	252.039	-4.292	14.778	4.342	242.802	31.599
2 ⁽³⁾	254.257	241.436	224.335	-1.169	0.475	2.408	240.010	26.424
3 ⁽³⁾	304.762	264.187	184.061	-2.296	-0.255	-1.808	251.003	106.506
4 ⁽³⁾	313.526	238.989	230.493	-10.994	-1.603	-2.250	261.003	81.527
5 ⁽³⁾	282.266	241.648	194.890	3.165	-0.836	1.492	239.601	75.988
1 ⁽¹⁾	244.871	198.766	169.464	27.896	-0.008	0.066	204.367	81.669
2 ⁽¹⁾	274.625	181.368	154.513	2.478	1.526	-1.564	203.502	109.340
3 ⁽¹⁾	282.557	180.725	154.946	0.137	0.075	-0.933	206.076	116.885
4 ⁽¹⁾	278.167	188.534	152.446	0.029	1.205	0.012	206.382	112.140

由表 1 可知: 除构型 3⁽³⁾ 外团簇 Fe₃Ni₃ 三重态构型极化率的各向异性不变量($\Delta\alpha$) 均小于单重态构型, 这说明除构型 3⁽³⁾ 外其他三重态构型对外场的响应比单重态构型更弱, 且三重态构型(除构型 3⁽³⁾ 外) 各方向的极化率值相差较小, 不易受到外场的影响. 值得一提的是, 构型 2⁽³⁾ 的 $\Delta\alpha$ 最小(26.424 a. u.), 并且数值与其他优化构型相差较大, 这说明构型 2⁽³⁾ 对于外场的响应最弱, 这也表明该构型各方向的极化率值具有很小的差异, 不容易受到外场的影响. 另外, 构型 3⁽¹⁾ 的极化率各向异性不变量最大($\Delta\alpha = 116.885$ a. u.), 这表明构型 3⁽¹⁾ 对外场具有最强的响应.

为使团簇 Fe₃Ni₃ 各优化构型之间极化率的差异更加明显地表现出来, 通过表 1 数据绘制出如图 2 所示的各优化构型极化率的变化趋势曲线. 由图 2 可知: 构型 4⁽³⁾ 的极化率($\langle\alpha\rangle = 261.003$) 最大, 这说明在该构型内具有较多易被外场影响的电子, 在外场的作用下其内部电子分布容易发生较大改变, 即该构型发生变形的可能性最大. 另外, 在单重态下的各构型极化率数值均小于在三重态构型下的, 且单重态各构型极化率数值相差较小, 这说明单重态构型的原子间具有较强的相互作用力, 结构紧凑, 相比三重态构型而言更不易发生变形. 这说明多重度在一定程度上会影响构型的极化率, 进而影响其电子云变形趋势.

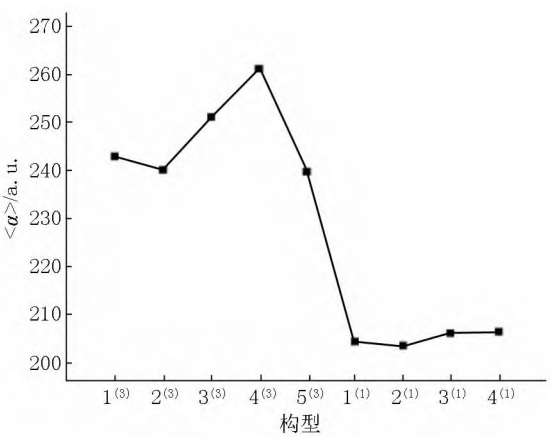


图 2 团簇 Fe₃Ni₃ 9 种优化构型的极化率

2 团簇 Fe₃Ni₃ 的催化活性

2.1 团簇 Fe₃Ni₃ 的催化性质

2.1.1 各原子对前线轨道的贡献率 依据前线轨道理论, 可根据 HOMO 轨道(电子占据的能量最高轨道) 与 LUMO 轨道(没有被电子占据的能量最低轨道) 来判断体系中的化学反应是否可能发生. 为深入探究团簇 Fe₃Ni₃ 的催化性质, 通过分析各优化构型中不同原子对 HOMO、LUMO 轨道的贡献率可以精确地寻找出该团簇在催化反应过程中潜在的催化活性位点. 表 2 是在团簇 Fe₃Ni₃ 中 Fe、Ni 原子对 HOMO、LUMO 轨道贡献率的具体数值.

通过分析表 2 数据可知: 在团簇 Fe₃Ni₃ 的三重

态构型中 Fe 原子的 HOMO 和 LUMO 轨道贡献率均大于 Ni 原子,这说明在三重态构型中 Fe 原子是前线轨道的主要贡献者,在反应中作为潜在的催化活性位点.相反地,在单重态各构型中 Ni 原子的 HOMO 轨道贡献率均大于 Fe 原子,其中构型 4⁽¹⁾ 的 Fe 原子 HOMO 贡献率(7.07%) 和 LUMO 轨道贡献率(28.31%) 均最小,这说明该构型的 Fe 原子对前线轨道贡献最小,在催化反应过程中不是主要的催化活性位点.由对在单重态构型中 Fe 和 Ni 原子前线轨道贡献率的平均值进行分析可知,在单重态团簇 Fe₃Ni₃ 中 Ni 原子是前线轨道的主要贡献者,同样也是在催化反应中潜在的活性位点,这也说明自旋多重度会影响团簇的催化性质.

表 2 团簇 Fe₃Ni₃ 各原子对前线轨道的贡献率 %

构型	Fe 贡献率		Ni 贡献率	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
1 ⁽³⁾	63.55	73.53	36.45	26.47
2 ⁽³⁾	79.25	75.61	20.75	24.39
3 ⁽³⁾	58.81	71.20	41.19	28.80
4 ⁽³⁾	77.22	55.14	22.78	44.86
5 ⁽³⁾	56.86	82.54	43.14	17.46
平均值	67.14	71.61	32.86	28.39
1 ⁽¹⁾	27.31	58.64	72.69	41.36
2 ⁽¹⁾	25.53	58.59	74.47	41.41
3 ⁽¹⁾	29.23	57.06	70.77	42.94
4 ⁽¹⁾	7.07	28.31	92.93	71.69
平均值	22.28	50.65	77.72	49.35

2.1.2 团簇 Fe₃Ni₃ 的催化能力 HOMO 轨道能级反映了该轨道失去电子能力的强弱,而 LUMO 轨道能级反映了该轨道获取电子的能力强弱,它们之间的差值为能隙差.能隙差的大小表征了电子由最高占据轨道向最低空轨道发生跃迁的能力,反映了团簇参与催化反应的能力.由分析表 3 中各构型的能隙差数据可知:构型 4⁽³⁾ 的能隙差最小,即电子从 HOMO 轨道向 LUMO 轨道发生跃迁的难度最小,其催化反应活性最好;而构型 1⁽³⁾ 的能隙差最大,电子发生跃迁的难度最大,这表明其反应活性最弱.

在单位能量范围内电子云的分布情况可以用态密度(Density of state, DOS) 来表示,态密度是能带结构的一种可视化结果,对其进行分析可与能带分析实验结果相互印证,且态密度分析比能带分析的结果更具有直观性.图 3 为团簇 Fe₃Ni₃ 各构型的态密度图,其中费米(Fermi) 能级线是团簇 Fe₃Ni₃ 在催化反应过程中该构型催化活性大小的参考能级,

其计算公式为 $E_{\text{Fermi}} = (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}) / 2$.

由对 Fermi 能级附近的电子云密度进行分析可知,其峰值越大说明该构型的催化能力越强. Fermi 能级左侧峰值表示团簇在参与催化反应时提供电子的能力,右侧峰值表示接受电子的能力,同时,左右两侧最高峰与费米能级之间的距离越小表明该构型提供电子(接受电子) 的能力越强.

由图 3 可以看出:在团簇 Fe₃Ni₃ 三重态中所有构型的最高峰均分布在 Fermi 能级右侧,且与 Fermi 能级之间的距离均小于左侧最高峰与 Fermi 能级之间的距离,同时 Fermi 能级右侧态密度图的面积均大于左侧的面积,这说明团簇 Fe₃Ni₃ 三重态构型在参与催化反应过程中具有较强接受电子的能力.而单重态构型则与之相反,其最高峰均分布在费米能级的左侧,这说明单重态构型在进行催化反应过程中具有较强提供电子的能力.结合表 2 数据进行分析可以得出:在团簇 Fe₃Ni₃ 的三重态构型中 Fe 原子是前线轨道的主要贡献者,并且此时三重态构型在催化反应过程中具有较强的接受电子能力;而单重态构型前线轨道的主要贡献者是 Ni 原子,因此团簇 Fe₃Ni₃ 的单重态构型在催化反应过程中具有较强提供电子的能力.

表 3 团簇 Fe₃Ni₃ 的前线轨道能级、费米能级及能隙差 (kJ · mol⁻¹)

构型	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E_{Fermi}	E_{GAP}
1 ⁽³⁾	-461.998	-271.973	-366.986	190.025
2 ⁽³⁾	-459.244	-295.162	-377.203	164.081
3 ⁽³⁾	-446.547	-272.708	-359.628	173.840
4 ⁽³⁾	-383.695	-306.154	-344.925	77.542
5 ⁽³⁾	-447.702	-269.822	-358.762	177.879
1 ⁽¹⁾	-410.819	-268.065	-339.442	142.755
2 ⁽¹⁾	-439.176	-258.149	-348.663	181.027
3 ⁽¹⁾	-431.779	-277.167	-354.473	154.611
4 ⁽¹⁾	-433.720	-271.711	-352.715	162.009

2.2 团簇 Fe₃Ni₃ 单重态构型的反应部位

轨道权重福井(Fukui) 函数可以很好地测定和显示团簇在催化反应过程中的最佳反应位点,由于团簇 Fe₃Ni₃ 三重态构型为开壳层,在计算自旋密度时误差较大,因此本文仅对闭壳层的单重态构型利用 Multiwfn 软件^[25] 计算其福井函数,并绘制成如图 4 所示的福井函数等值面图.在图 4 中黑色部分表示福井函数值为 f^+ ,在催化反应过程中易得到电子;灰白部分表示福井函数值为 f^- ,在催化反应过程中该位点易失去电子.

由图4可以看出:在团簇 Fe_3Ni_3 构型中 Fe 原子周围灰白色部分与黑色部分相互交错,这说明 Fe 原子在催化反应过程中得失电子的能力相近;而 Ni 原子周围均为灰白色,这说明 Ni 原子周围轨道权重福井函数为负值,此时电子云密度大,易发生亲电反

应,在催化反应过程中更易提供电子.这也与本文2.1.2节所得出的结论“单重态下的团簇 Fe_3Ni_3 提供电子能力更强,在进行催化反应过程中具有较强提供电子的能力”相互印证.

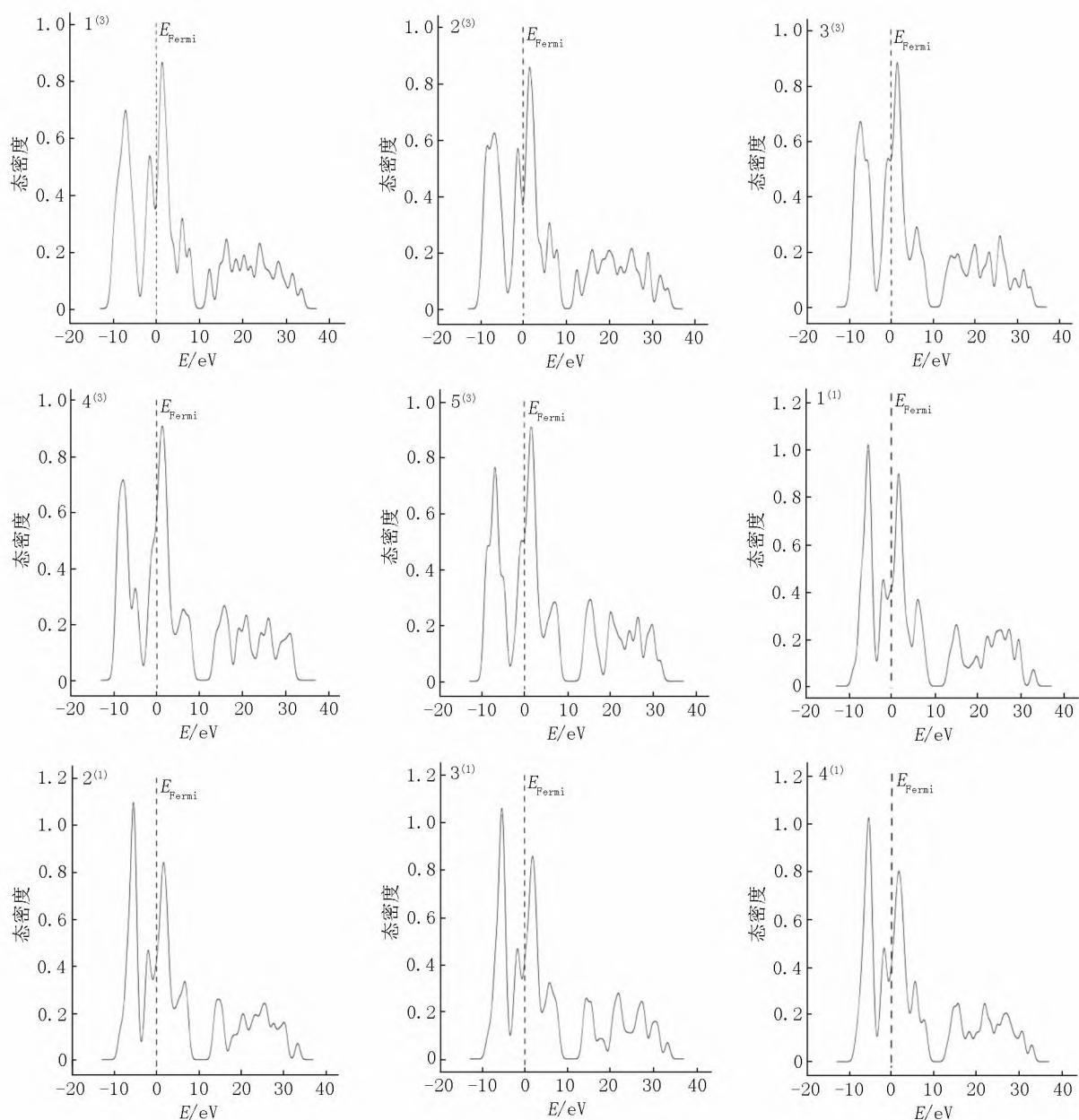


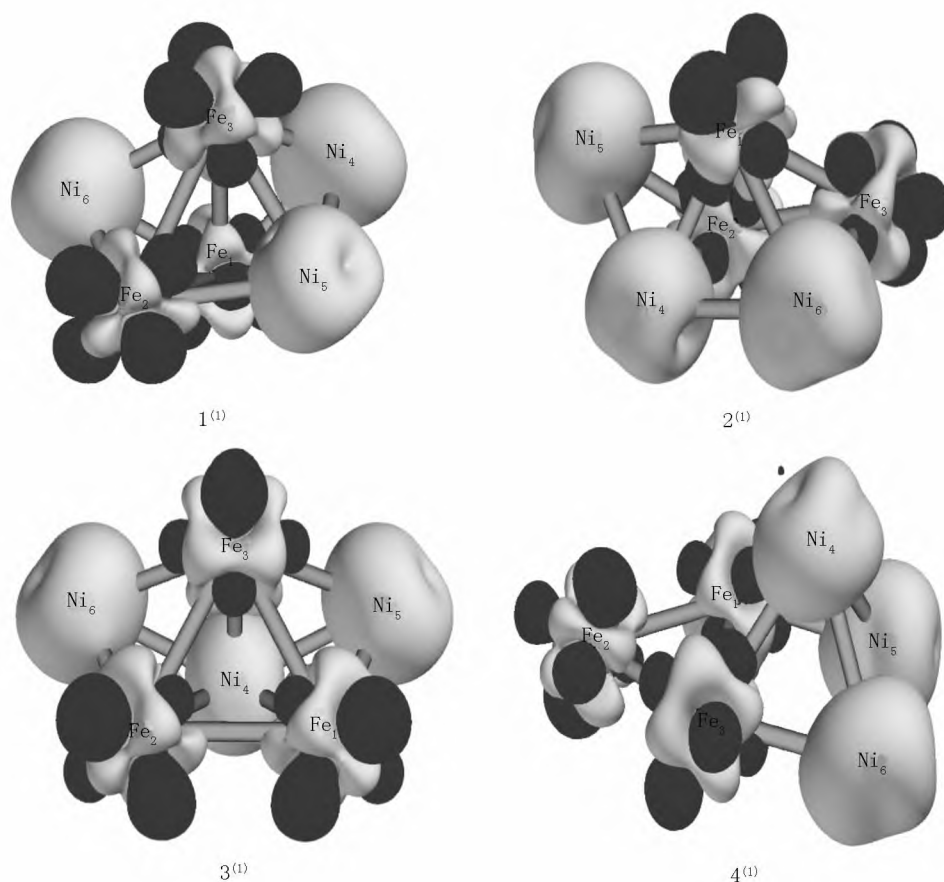
图3 团簇 Fe_3Ni_3 各构型的态密度图

3 结论

本文从微观电子层面分析了团簇 Fe_3Ni_3 各构型的稳定性及其催化性质,主要涉及了极化率、前线轨道、福井函数等相关因素,得出如下结论:

1) 团簇 Fe_3Ni_3 共有9种优化稳定构型,其中三重态构型5种、单重态构型4种.构型 $2^{(3)}$ 对外场的

响应最弱,其各方向的极化率值相差最小,受到外场影响的难度最大;构型 $4^{(3)}$ 的极化率最大,原子间的相互作用力较小,易发生形变,同时该构型的能隙差最小,这表明电子从 HOMO 轨道向 LUMO 轨道转移的难度最小,其反应活性最强;单重态构型的原子间具有较强的相互作用力,结构紧凑,不易发生变形;自旋多重度是构型极化率的影响因素之一.

图4 团簇 Fe_3Ni_3 福井函数等值面

2) 在不同重态下的团簇 Fe_3Ni_3 , 其前线轨道主要贡献者也不同, 其中在三重态下 Fe 原子是前线轨道的主要贡献者, 在催化反应中作为潜在活性位点, 此时团簇在催化过程中具有较强的得电子能力; 而在单重态构型中 Ni 原子是前线轨道的主要贡献者, 是催化反应中潜在的活性位点, 使团簇在反应中具有较强提供电子的能力。

4 参考文献

- [1] Glasscott M W, Pendergast A D, Goines S, et al. Electrosynthesis of high-entropy metallic glass nanoparticles for designer, multi-functional electrocatalysis [J]. Nature Communications 2019, 10(1): 1-8.
- [2] Zuo Lei, Li Ran, Jin Yu, et al. Homogeneous nanoporous Ni particles produced by dealloying Mg-based metallic glass as efficient hydrogen evolution electrocatalyst [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(3): 207-214.
- [3] Revesz A, Kis-Toth A, Szommer P, et al. Hydrogen storage, microstructure and mechanical properties of strained $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_5\text{Y}_{10}$ metallic glass [C]. Materials Science Forum Trans Tech Publications Ltd 2013, 729: 74-79.
- [4] 秦渝, 方志刚, 张伟, 等. Co_3NiB 催化析氢活性研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2020, 44(1): 56-62.
- [5] 徐诗浩, 方志刚, 韩建铭, 等. 团簇 V_3B_2 成键及磁学性质研究 [J]. 广西师范大学学报: 自然科学版, 2017, 35(3): 89-96.
- [6] Lu Yuanbin, Chen Qingjun, Huang Youlin. Tunable Curie temperature and magnetocaloric effect of FeCrMoCBYNi bulk metallic glass with different crystallized phases [J]. Journal of Rare Earths 2019, 37(4): 74-79.
- [7] 蒋达国, 李厚德, 朱正吼. 退火工艺对铁基非晶薄带压应力阻抗效应的影响 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2007, 31(6): 639-642.
- [8] 秦渝, 方志刚, 赵璐璐, 等. 团簇 Co_3NiB_2 异构化反应的动力学与热力学研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2021, 45(1): 67-74.
- [9] 李历红, 方志刚, 赵振宁, 等. 团簇 Ni_3CoP 电子性质与磁性研究 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2019, 43(2): 160-166.
- [10] Wu Wenzheng, Jiang Jili, Li Guiwei, et al. Ultrasonic additive manufacturing of bulk Ni-based metallic glass [J]. Journal of Non-Crystalline Solids 2019, 506: 1-5.
- [11] Muhammad R, Motohiro Y, Hiroyuki M. Enhanced corrosion resistance of ultrafine-grained Fe-Cr alloys with sub-critical Cr contents for passivity [J]. Metals-Open Access Metallurgy Journal 2018, 8(3): 149.

- [12] 廖薇,方志刚,赵振宁,等. 团簇 Fe_3Cr_3 的电子性质与成键 [J]. 辽宁科技大学学报 2019 42(2): 101-106.
- [13] Liu Jiayi, Li Xuning, Rykov A I, et al. Zinc-modulated Fe-copropussian blue analogues with well-controlled morphology for efficient cesium sorption [J]. Journal of Materials Chemistry A 2017 5(7): 3284-3292.
- [14] Yamazaki T, Yamamoto T, Furuya Y, et al. Magnetic and magnetostrictive properties in heat-treated Fe-Co wire for smart material device [J]. Mechanical Engineering Journal 2018 5(2): 1-9.
- [15] Tian Ye, Gorbatoa O I, Borgenstam A, et al. Deformation microstructure and deformation-induced martensite in austenitic Fe-Cr-Ni alloys depending on stacking fault energy [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2017, 48(1): 1-7.
- [16] Kumar A, Khatirkar R K, Gupta A, et al. Deciphering the possible role of strain path on the evolution of microstructure, texture, and magnetic properties in a Fe-Cr-Ni alloy [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2018, 49(8): 3402-3418.
- [17] Tao Xu, Xu Han, Luo Sha, et al. Construction of N-doped carbon nanotube encapsulated active nanoparticles in hierarchically porous carbonized wood frameworks to boost the oxygen evolution reaction [J]. Applied Catalysis B: Environmental 2020 279: 119367.
- [18] Zhang Yanan, Hou Xuebin, Li Xin, et al. FeNi alloy nanoparticles embedded in electrospun nitrogen-doped carbon fibers for efficient oxygen evolution reaction [J]. Journal of Colloid and Interface Science 2020 578: 805-813.
- [19] Yang Liu, Zeng Xiaofei, Wang Di, et al. Biomass-derived FeNi alloy and nitrogen-codoped porous carbons as highly efficient oxygen reduction and evolution bifunctional electrocatalysts for rechargeable Zn-air battery [J]. Energy Storage Materials 2018 12: 277-283.
- [20] Yu Xuegang. Hyperbolic multi-topology and the basic principle in quantum mechanics [J]. Advances in Applied Clifford Algebras, 1999 9(1): 109-118.
- [21] Beck A. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. The Journal of Chemical Physics, 1993 98(7): 5648-5652.
- [22] 李雯博,方志刚,赵振宁,等. 团簇 Co_5B_2 反应活性的 DFT 研究 [J]. 广西师范大学学报: 自然科学版 2017, 35(4): 76-83.
- [23] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision D.01 [CP]. Wallingford CT: Gaussian, Inc 2010.
- [24] Wadt W R, Hay P J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi [J]. The Journal of Chemical Physics, 1985, 82(1): 284-298.
- [25] Lu Tian, Chen Feiwu. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. Comput Chem 2012 33(5): 580-592.

The Polarizability and Catalytic Properties of Cluster Fe_3Ni_3

ZHENG Xinxi, FANG Zhigang*, HOU Qianqian, LYU Mengna, JING Runtian

(School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan Liaoning 114051, China)

Abstract: In order to explore the stability of the optimized configuration of clusters Fe_3Ni_3 and the deformations affected by external fields and to study its catalytic properties, B3LYP/Lanl2dz (Level) in density functional theory is used to perform full parameter optimization calculations on the designed initial configurations. After excluding configurations with false frequency and the same higher energy, 9 stable optimized configurations are finally obtained. From the analysis of the polarizability, frontier molecular orbital theory and Fukui function of each optimized configuration, it is found that the polarizability of configuration 4⁽³⁾ is the largest, the interaction force between atoms of it is the smallest, thus this configuration is prone to deformation, and the energy gap difference is the smallest, transfer of electrons from the HOMO orbit to the LUMO orbit is the least difficult, it has the best reactivity in the process of catalytic reaction. Compared with the triplet configurations, the interaction between atoms is stronger, the structure is denser, and it is not easy to deform. In the triplet configurations, the Fe atom is the main contributor to the frontier orbital, so it is a potential active site of clusters Fe_3Ni_3 in the catalytic reaction process, and it has a strong ability to obtain electrons, while the singlet configurations are the Ni atom. The main contributor to the frontier orbit has a strong ability to provide electrons in the catalytic process.

Key words: density functional theory; polarizability; frontier molecular orbital theory; catalytic properties; fermi level

(责任编辑: 刘显亮)